

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-029405
(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.CI. G03F 7/032
C08F 2/44
C08F291/00
G02F 1/1337
G03F 7/028

(21)Application number : 2001-216368 (71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 17.07.2001 (72)Inventor : OGASAWARA SHOJI
KAMITSUBARA TOMOHIRO

**(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PROJECTING MATERIAL AND SPACER
FORMED FROM THE SAME AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT WITH THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition suitably used for simultaneously forming a projecting material and spacers of a perpendicularly aligning liquid crystal display element and to provide a projecting material and spacers formed from the composition and a liquid crystal display element with those spacers and materials.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains [A] a copolymer of (a1) an unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated carboxylic acid anhydride, (a2) an epoxy-containing unsaturated compound and (a3) an olefinically unsaturated compound other than the components (a1) and (a2), [B] a polymerizable compound having an ethylenically unsaturated bond and [C] a radiation sensitive polymerization initiator. The projecting material and spacers are simultaneously formed from the composition and the liquid crystal display element has the spacers and projecting material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-29405
(P2003-29405A)

(43)公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
G 03 F 7/032	5 0 1	G 03 F 7/032	5 0 1 2 H 0 2 5
C 08 F 2/44		C 08 F 2/44	C 2 H 0 9 0
291/00		291/00	4 J 0 1 1
G 02 F 1/1337	5 2 0	G 02 F 1/1337	5 2 0 4 J 0 2 6
G 03 F 7/028		G 03 F 7/028	
		審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)	

(21)出願番号 特願2001-216368(P2001-216368)

(22)出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 小笠原 昭二
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 上津原 朋広
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物、それから形成された突起材およびスペーサー、ならびにそれらを具備する液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】 垂直配向型液晶表示素子の突起材とスペーサーを同時に形成するために好適に用いられる感放射線性樹脂組成物、およびそれから形成された突起材およびスペーサー、それらを具備する液晶表示素子を提供すること。

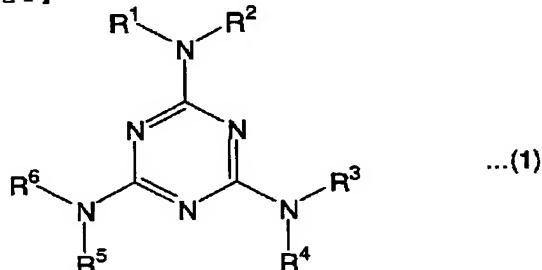
【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、[A]
(a 1)不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2)エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに(a 3)前記(a 1)および(a 2)以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B]エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに[C]感放射線重合開始剤を含有する。突起材およびスペーサーはそれから同時に形成され、液晶表示装素子はそのスペーサーおよび突起材を具備する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに (a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに [C] 感放射線重合開始剤を含有することを特徴とする、垂直配向型液晶表示素子の突起材とスペーサーを同時に形成するための感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、[D] 下記一般式 (1)

【化1】



(式中、R¹～R⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子または基-C₂H₅ORを示し、Rは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表わされる化合物を含有することを特徴とする、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 さらに界面活性剤を含有する、請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された突起材およびスペーサー。

【請求項5】 請求項4に記載の突起材およびスペーサーを具備する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、垂直型液晶表示素子の突起材およびスペーサーを同時に形成するために好適な感放射線性樹脂組成物、それから形成された突起材およびスペーサー、ならびにそれらを具備する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示パネルはフラットパネルディスプレーの中で最も広く使用されているが、特に、TFT (薄膜トランジスター) 方式の液晶表示パネル (TFT-LCD) が、パソコン、ワープロ等のOA機器や、液晶テレビ等の普及に伴って、表示品質に対する要求性能がますます厳しくなっている。TFT-LCDの中で現在最も利用されている方式はTN (Twisted Nematic)型LCDであり、この方式は、2枚の透明な電極の外側に配向方向が90度異なる偏光膜をそれぞれ配置し、2枚の透明な電極の内側に配向膜を配置するとともに、両配向膜間にネマチック型液晶を配置して、液晶の

配向方向が一方の電極側から他方の電極側にかけて90度捩じられるようにしたものである。この状態で無偏光の光が入射すると、一方の偏光板を透過した直線偏光が液晶中を偏光方向がずれながら透過するため他方の偏光板を透過でき、明状態となる。次に、両電極に電圧を印加して液晶分子を直立させると、液晶に達した直線偏光がそのまま透過するため他方の偏光板を透過できず、暗状態となる。その後、再び電圧を印加しない状態になると、明状態に戻ることになる。このようなTN型LCDは、近年における技術改良により、正面でのコントラストや色再現性などはCRTと同等あるいはそれ以上となっている。しかしながら、TN型LCDには視野角が狭いという大きな問題がある。このような問題を解決するものとして、STN (Super Twisted Nematic)型LCDやMVA (Multi-domain Vertically Aligned)型LCD (垂直配向型液晶表示パネル) が開発されている。これらのうちSTN型LCDは、TN型LCDのネマチック型液晶中に光活性物質であるカイラル剤をブレンドして、液晶分子の配向軸が2枚の電極間で180度以上捩じられるようにしたものである。またMVA型LCDは、「液晶」Vol.3, No.2, 117(1999)および特開平11-258605号公報に記載されているように、負の誘電率異方性を有するネガ型液晶と垂直方向の配向膜を組み合わせて、TN型LCDの旋光モードではなく複屈折モードを利用したものであり、電圧を印加していない状態でも、配向膜に近い位置にある液晶の配向方向がほぼ垂直に維持されるため、コントラスト、視野角などに優れ、また液晶を配向させるためのラビング処理を行なわなくてもよいなど製造工程の面でも優れている。MVA型LCDにおいては、1つの画素領域で液晶が複数の配向方向をとりうるようにするために、ドメイン規制手段として、表示側の電極を1つの画素領域内にスリットを有するものとともに、光の入射側の電極上の同一画素領域内に、電極のスリットと位置をずらして、斜面を有する突起(例えば、三角錐状、半凸レンズ形状等)を形成している。このような突起材は、通常、微細加工が可能で、形状の制御が容易であるといった利点を持つ、フォトリソグラフィーにより形成される。

【0003】一方、液晶パネルには2枚の基板の間隔を一定に保つために所定のスペーサーを設置する必要がある。従来、このようなスペーサーとして、所定の粒径を有するガラスピーブーズ、プラスチックビーズ等のスペーサー粒子が使用されていた。しかし、これらスペーサー粒子は、ガラス基板上にランダムに散布されるため、有効画素部内に上記スペーサーが存在すると、スペーサーの写り込みがあったり、入射光が散乱を受け液晶パネルのコントラストが低下するという問題があった。これらの問題を解決するために感放射線性樹脂組成物を用いて有効画素部以外にスペーサーをフォトリソグラフィーにより形成する方法がとられるようになってきた。

【0004】突起材形成とスペーサー形成は感放射線性樹脂を使用したフォトリソグラフィーを使用するという点で同様のプロセスが使用できるが、下記するようにそれぞれの要求性能が異なる。

①突起材とスペーサーとで、要求される膜厚が異なること。

②要求される形状が、突起材は半凸レンズ状であるのに對し、スペーサーは柱状または準テーパ状と、それぞれ異なること。

【0005】また、突起材上には配向膜を形成する必要があるため、後の工程で配向膜を形成した際にハジキが出ないよう、配向膜材料に対する十分な塗れ性が必要となる。一方、スペーサーは、液晶パネルに係る外部圧力にも変形しないよう、高度の圧縮強度が必要とされる。さらに、突起材、スペーサーとともに、後のパネル組立工程で加えられる熱に対する耐性が必要となる。

【0006】以上のように、突起材とスペーサーとは相異なる形状、化学的性質を要求されるため、従来、別々の感放射線性材料を使用し、別々の工程で形成する必要があった。なお、特開2001-83517号公報には、ネガ型感光材料を使用し、突起材とスペーサーを同時形成することができる旨が開示されているが、当該公報にはこのような用途に使用されるべき感放射線性組成物の具体的な態様は何ら開示されておらず、突起材とスペーサーとを同時に形成するための感放射線性組成物は、未だ知られておらず、このような材料の提供が強く求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みされたもので、その目的は、垂直配向型液晶表示素子の突起材とスペーサーを同時に形成するために好適に用いられる感放射線性樹脂組成物、およびそれから形成された突起材およびスペーサー、それらを具備する液晶表示素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第一に、[A] (a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに (a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物、の共重合体（以下、「共重合体A」という。）、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに [C] 感放射線重合開始剤を含有する感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0009】上記課題は第二に、上記組成物から形成された突起材およびスペーサーによって達成される。上記課題は第三に、上記突起材およびスペーサーを具備する液晶表示素子により達成される。以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の各成分について詳細に述べる。

【0010】共重合体A

本発明で用いられる共重合体Aは、(a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物(a 1)」といふ。）、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物(a 2)」といふ。）、ならびに (a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物(a 3)」といふ。）の共重合体である。共重合体[A]は、化合物(a 1)、化合物(a 2)および化合物(a 3)を溶媒中に、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

【0011】本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a 1)から誘導される構成単位を、好ましくは3～25重量%、特に好ましくは5～20重量%含有している。この構成単位が3重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方25重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にあり、突起材およびスペーサーの膜厚のコントロールが困難になる。化合物(a 1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトロコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0012】本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a 2)から誘導される構成単位を、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られるスペーサーの強度が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は組成物の保存安定性が低下する場合がある。

【0013】化合物(a 2)としては、例えばアクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、 α -エチルアクリル酸グリシル、 α -n-ブロピルアクリル酸グリシル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシルエーテル、m-ビニルベンジルグリシルエーテル、アクリル酸- β -メチルグリシル、アクリル酸-3-メチル-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸- β -メチルグリシル、メタクリル酸-3-メチル-3,4-エポキシブチルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシルエーテル、m-ビニルベンジルグリシルエーテル、p-ビ

ニルベンジルグリシジルエーテル、メタクリル酸- β -メチルグリシジルなどが共重合反応性および得られるスペーサーの強度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0014】本発明で用いられる共重合体〔A〕は、化合物(a3)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は、組成物の保存安定性が低下する場合があり、一方70重量%を超える場合は共重合体〔A〕がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。

【0015】化合物(a3)としては、例えはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシリメタクリレート、2-メチルシクロヘキシリメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン-8-イルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン-8-イルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン-8-イルメタクリレートなどである。

0^{2.6}] デカニ-8-イル オキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシリアルアクリレート、2-メチルシクロヘキシリアルアクリレート、トリシクロ

[5. 2. 1. 0^{2.6}] デカノン-8-イル アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカノン-8-イル オキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびステレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。

【0016】これらのうち、ステレン、 t -ブチルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン-8-イルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシリアクリレート、1,3-ブタジエンなどが共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0017】共重合体 [A] の製造に用いられる溶媒と

チル、2-ブトキシプロピオニ酸プロピル、2-ブトキシプロピオニ酸ブチル、3-メトキシプロピオニ酸メチル、3-メトキシプロピオニ酸エチル、3-メトキシプロピオニ酸プロピル、3-エトキシプロピオニ酸メチル、3-エトキシプロピオニ酸エチル、3-エトキシプロピオニ酸ブチル、3-エトキシプロピオニ酸メチル、3-ブロポキシプロピオニ酸メチル、3-ブロポキシプロピオニ酸エチル、3-ブロポキシプロピオニ酸ブチル、3-ブロポキシプロピオニ酸メチル、3-ブロポキシプロピオニ酸エチル、3-ブロポキシプロピオニ酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0018】共重合体【A】の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0019】本発明で用いられる共重合体【A】は、ボリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M_w」という)が、通常、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ であることが望ましい。M_wが 1×10^3 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 5×10^5 を超えると、アルカリ溶解性が低下しすぎたりパターン形状に劣ることがある。

【0020】上記のように本発明で用いられる共重合体【A】は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、加熱により容易に硬化させることができる。上記の共重合体【A】を含む感放射線性樹脂組成物は、後述する露光後の現像工程において、良好なアルカリ溶解性を示し、また膜べりすることなく、容易に所定パターンの突起材とスペーサーを同時に形成することができる。

【0021】重合性化合物【B】

本発明で用いられる重合性化合物【B】としては、例えば、単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0022】上記単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、イソボルニル

(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、ビスコート158、同2311(大阪有機化学工業(株)製)が挙げられる。

【0023】上記2官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成(株)製)、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、ビスコート260、同312、同335HP(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0024】上記3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-402、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成(株)製)、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(日本化薬(株)製)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0025】それらのうちでも重合性が良好であり、得られるスペーサーの強度が向上する点から3官能以上の(メタ)アクリレートが好ましく用いられ、とくに、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が好ましい。これら重合性化合物【B】の使用量は、共重合体【A】100重量部当たり、通常50~200重量部、好ましくは70~140重量部、とくに好ましくは80~120重量部である。この範囲の使用量とすることで、得られる突起材やスペーサーの膜厚の制御が容易となり、強度と密着性に優れた効果物を与える感放射線性樹脂組成物とすることができます。これらの単官能、2

官能または3官能以上の(メタ)アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0026】重合開始剤[C]

本発明において重合開始剤[C]としては、例えは感放射線ラジカル重合開始剤などを使用することができる。

【0027】感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えはベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド類；およびジ- t -ブチルパーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。

【0028】この感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、たとえばIRGACURE-184、同369、同500、同651、同907、同1700、同19、同1000、同2959、同149、同1800、同1850、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、KAYACURE-D ETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55(STAUFER Co.LTD 製)、TRIGONALP1(AKZO Co.LTD 製)、SANDORAY 1000(SANDOZ Co.LTD 製)、DEAP(AP JOHN Co.LTD 製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(WARD BLEKINSOP Co.LTD 製)等が挙げられる。また、これら感放射線ラジカル重合開始剤と感放射線増感剤とを併用することによって、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0029】本発明における重合開始剤[C]の好まし

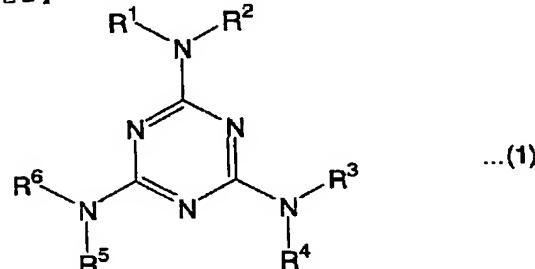
いものとしては、アシロイン類、アシロインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類があげられ、そのうちでもとくに2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-、2,4-ジエチルチオキサントン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オンが好ましく用いられる。重合開始剤

[C]の使用量は、共重合体[A]100重量部当たり、通常1~50重量部、好ましくは5~40重量部、とくに好ましくは20~35重量部である。この範囲の使用量とすることで、得られる突起材やスペーサーの膜厚の制御が容易となり、強度と電圧保持率のバランスに優れた硬化物を与える感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0030】本発明の組成物は、上記の[A]~[C]成分を含有するものであるが、必要に応じて、[D]下記一般式(1)

【0031】

【化2】



【0032】(式中、R¹~R⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子または基-CH₂ORを示し、Rは水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表わされる化合物を含有していてもよい。このような化合物としては、例えはヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアミン、部分メチロール化ベンゾグアミン及びそのアルキル化体等を挙げることができる。このような化合物の市販品としては、例えは、サイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UF R65、300(三井サイアナミッド(株)製)、ニカラックMx-750、-032、-706、-708、-40、-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-30((株)三和ケミカル製)などを好ましく使用することができる。

【0033】[D]上記一般式(1)で表される化合物の使用量は、共重合体[A]100重量部当たり、通常100重量部以下、好ましくは1~100重量部、とく

に好ましくは5～50重量部である。このような使用量とすることで、得られる突起材の形状を良好とすることができます。

【0034】また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、(E)界面活性剤を含有することもできる。このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤；シリコン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類等を挙げることができる。

【0035】このような界面活性剤の市販品としては、BM-1000、BM-1100(BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F144D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F178A、同F178K、同F179、同F183、同F184、同F191(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-171、同FC-176、同FC-430、同FC-431、メガファックRS-1、同RS-7、同RS-9、同RS-15、同R-08(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、SH-28P A、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフローN o.57、95(共栄社化学(株)製)、フタージェントFT-250、同FT-251、同FTX-218((株)ネオス製)等を挙げることができる。

【0036】これらの界面活性剤は、共重合体[A]100重量部に対して、通常、0.2重量部以下、好ましくは0.001～0.05重量部、より好ましくは0.003～0.02重量部で用いられる。界面活性剤の量が0.2重量部を超える場合は、配向膜塗布時のハジキが生じやすくなる場合がある。

【0037】本発明の感放射線性樹脂組成物は、さらに接着助剤を含有していてもよい。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシ

ランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような接着助剤は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の成分を含有していてもよい。

【0038】本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]、および任意的に添加される他の成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体[A]、重合性化合物[B]、重合開始剤[C]および任意的に添加されるその他の成分を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体[A]、重合性化合物[B]、重合開始剤[C]および任意的に添加されるその他の成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが好ましく用いられる。

【0039】具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレンジコールメチルエーテル、プロピレンジコールエチルエーテル、プロピレンジコールプロピルエーテル、プロピレンジコールブチルエーテルなどのプロピレンジコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレンジコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレンジコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレンジコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレンジコールブチルエーテルプロピオネートな

どのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0040】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0041】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.5μm程度のミリボアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0042】突起およびスペーサーの形成

次に本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、突起材およびスペーサーを同時に形成する方法について述べる。本発明の感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布し、プレベークにより溶媒を除去することによって塗膜を形成する。上記基板としては、ガラス、石英、シリコン、ポリカーボネート、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン等を使用することができます。上記感放射線性樹脂組成物を基板表面に塗布する方法としては、適宜の方法、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。上記プレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70～120℃で1～15分間程度である。このとき、プレベーク

の条件を変更することにより、スペーサーの膜厚を制御することもできる。次いで、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線を照射し、露光工程を行うが、ここで、突起材とする領域およびスペーサーとする領域について、異なる実質露光量にて露光する。このとき、突起材とする領域の実効露光量は、スペーサー部の実効露光量よりも少なくする。使用する放射線としては、190～450nmの範囲の波長を含む放射線が好ましく、特に360nmの波長を含む放射線(紫外線)が好ましい。ここで、突起材とする領域およびスペーサーとする領域について、異なる実効露光量にて露光する方法としては適宜の方法が採用できるが、例えば、以下の方法を使用することができる。

- ① 放射線透過率の大なる部分と放射線透過率の小なる部分を有するパターンマスクを介して露光する方法。
- ② パターンの異なる2種のパターンマスクを用いて複数回露光する方法。
- ③ 塗膜上面からの露光と基板裏面からの露光の双方を行なう方法。

【0043】このときの実効露光量としては、突起材とする領域については、通常、100～2000J/m²、好ましくは200～1500J/m²、とくに好ましくは400～1000J/m²である。この範囲の実効露光量とすることで、形成される突起材の膜厚を0.1～3.0μm、好ましくは0.5～2.0μm、とくに好ましくは1.0～1.5μmに制御することができる。また、スペーサーとする領域の実効露光量としては、通常、500～10000J/m²、好ましくは800～5000J/m²、とくに好ましくは1000～4000J/m²である。この範囲の実効露光量とすることで、形成されるスペーサーの膜厚を1～10μm、好ましくは2～8μm、とくに好ましくは3～5μmに制御することができる。このとき、スペーサーとする領域の実効露光量を突起材とする領域の実効露光量より大きくすることが好ましい。そのような実効露光量で各領域を露光することにより、スペーサー部の膜厚を、突起材部の膜厚より大きくすることができる。また、大なる実効露光量にて露光されたスペーサー部は十分な強度を有することができ、一方、小なる実効露光量にて露光された突起材部は後述するポストベーク工程によってその形状を配向規制に有効な形状に成形することができるようになる。

【0044】次に現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターンを形成する。現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー法などのいずれでもよく、現像時間は通常10～180秒間である。上記現像液としては、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの1級アミン

類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの2級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン類；ピロール、ビペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどの環状3級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの芳香族3級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることができが好ましい。

【0045】その後、ポストベーク処理を行うことが好ましい。ポストベーク処理は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間加熱処理をすることにより目的とする突起材およびスペーサーを同時に形成することができる。上記の方法により形成された突起材は、その断面形状が図1(C)のような半凸レンズ形状であり、液晶の配向規制を効果的に行いうるものとなり、かつ、液晶表示装置の製造における後の工程で塗布される配向剤に対する濡れ性に優れる。また、上記の方法により形成された突起材は、その断面形状が図1(A)のような長方形または図1(B)のような順テープ形状であり、スペーサーとして十分な機械的強度を有するものである。

【0046】

【実施例】以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】合成例1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)7重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル300重量部を仕込んだ。引き続きスチレン21重量部、メタクリル酸14重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル メタクリレート20重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-1]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は25.0重量%であり、重合体の重量平均分子量は8,000であった(重量平均分子量はGPC(ゲルパーミ

エイションクロマトグラフィー) HLC-8020 (東ソー(株)製)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である)。

【0048】合成例2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)7重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル300重量部を仕込んだ。引き続きスチレン15重量部、メタクリル酸16重量部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル メタクリレート29重量部およびメタクリル酸グリシジル40重量部を仕込み窒素置換した後、さらに1,3-ブタジエンを5重量部仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は24.9重量%であり、重合体の重量平均分子量は、7000であった。

【0049】実施例1

感放射線性樹脂組成物の調製

合成例1で得られた共重合体を含有する溶液(共重合体[A-1] 100重量部(固形分)に相当)と、成分[B]としてのKAYARAD DPHA(日本化薬(株)製)90重量部と、成分[C]としての2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルブオリノ-1-プロパン(イルガキュア907;チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)30重量部と、[D]界面活性剤としてSH-28PA(東レシリコン(株)製)0.005重量部とを混合し、固形分濃度が30重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させた後、孔径0.5μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液(S-1)を調製した。

【0050】(I) MVA用突起およびスペーサーの形成

ガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液(S-1)を塗布した後、90℃で3分間ホットプレート上でプレベークして塗膜を形成した。上記で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、365nmでの強度が100W/m²である紫外線をMVA突起部に5秒、スペーサー部に30秒間照射した。このときの実効露光量は、突起材部で500J/m²、スペーサー部で3000J/m²に相当する。このときの紫外線照射は空气中で行った。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.2重量%水溶液で25℃で60秒間現像した後、純水で1分間リーンスした。ついで、オーブン中で、220℃で60分間加熱し、ストライプ幅10μm、高さ1.0μmの突起剤および、パターン底部が12μm×12μm角、高さ3.5μmのスペーサーパターンを同時に形成した。

【0051】(II) スペーサー強度の評価

上記(I)で得られたスペーサーの圧縮強度を微小圧縮試験機(MCTM-200、島津製作所製)を用いて評価した。直径50μmの平面圧子により、10mNの荷重を加えたときの変形量を測定した(測定温度:23℃)。この値が0.5μm以下のとき、スペーサーの圧縮強度は良好といえる。結果を表1に示す。

【0052】(III) MVA用突起およびスペーサーの断面形状の評価

上記(I)で形成したMVA用突起およびスペーサーの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。断面形状の評価基準を図1に示す。突起材の場合、断面形状が図1

(C)のように半凸レンズ状となった場合に形状は良好であり、図1(A)のような柱状または図1(B)のような順テーパー状に形成された場合は、断面形状不良である。一方、スペーサーの場合、図1(A)のような柱状または図1(B)のような順テーパー状に形成された場合は断面形状良好であり、図1(C)のように半凸レンズ状となった場合に形状は不良である。結果を表1に示す。

【0053】(IV) 耐熱性の評価

上記(I)で形成したスペーサー付き基板をオープン中、250℃で60分加熱して加熱前後の寸法変化率を測定した。スペーサーの高さの寸法変化率を表1に示す。この値が加熱前後で±5%以内の時に耐熱性は良好といえる。

【0054】(V) 配向膜塗布性の評価

上記(I)で得られた基板に、液晶配向剤としてAL3046(ジェイ・エス・アール(株)製)を液晶配向膜塗布用印刷機により塗布した。MVA突起上の配向剤のハジキの有無を光学顕微鏡で観察した。ハジキの有無を表1に示す。

【0055】(VI) ラビング耐性的評価

10

20

30

上記(I)で得られた基板に、液晶配向剤としてAL3046(ジェイ・エス・アール(株)製)を液晶配向膜塗布用印刷機により塗布し、180℃で1時間乾燥し、乾燥膜厚0.05μmの塗膜を形成した。この塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。この時、MVA突起およびスペーサーパターンの剥れや剥がれの有無を表1に示す。

【0056】実施例2

実施例1において、成分[C]としての2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(イルガキュア907;チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)30重量部の代わりにビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフオスフィンオキサイド(イルガキュア819;チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)25重量部を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-2)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0057】実施例3

実施例2において、共重合体[A-1]を含有する溶液の代わりに共重合体[A-2]を含有する溶液を用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-3)を調製し、評価した。結果を表1に示す。

【0058】実施例4

実施例1において、[D]成分としてヘキサメチロールメラミン10重量部を加えた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-4)を調製し評価した。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

スペーサー強度 (μm)	スベーサー強度 (μm)	断面形状		耐熱性 (%)	配向膜の 塗布性、 ハジキの 有無	ラビング 耐性、 剥がれや 削れの 有無
		突起材	スペーサー			
実施例1	0.32	C	A	-3	なし	なし
実施例2	0.31	C	B	-3	なし	なし
実施例3	0.32	C	B	-3	なし	なし
実施例4	0.31	C	B	-4	なし	なし

【0060】

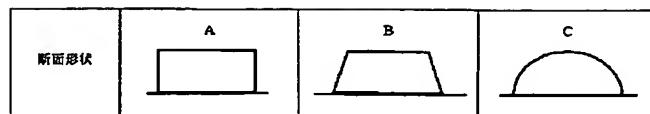
【発明の効果】本発明により、垂直配向型液晶表示素子の突起材とスペーサーを同時に形成するために好適に用いられる感放射線性樹脂組成物、およびそれから形成された突起材およびスペーサー、それらを具備する液晶表示素子が提供される。本発明で得られる突起材は、配向膜材料に値する十分な塗れ性を持つ。一方、本発明で得

られるスペーサーは、液晶パネルに係る外部圧力にも変形しないよう、高度の圧縮強度を有する。さらに、突起材、スペーサーとともに、後のパネル組立工程で加えられる熱に対する十分な耐性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】パターンの断面形状を示す模式図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AA10 AA13 AB14
AB17 AC01 AD01 BC12 BC31
BC83 CA00 CB08 CB10 CB41
CC17 FA17
2H090 HA14 HA15 HB09Y HC08
HC18 HC20 HD14 JA03 JB02
JC03 JC07 KA04 MA01 MB14
4J011 AA05 PA65 PA66 PA68 PA69
PA70 PA76
4J026 AA16 AA17 AA24 AA25 AA38
AA45 AA48 AA49 AA50 AA52
AA67 AA68 AA69 BA28 BA29
BA30 BA41 DB36 GA07

THIS PAGE BLANK (uspto)